

WEST

End of Result Set

 Generate Collection  Print

L7: Entry 45 of 45

File: DWPI

Nov 28, 1981

DERWENT-ACC-NO: 1982-00671E

DERWENT-WEEK: 198201

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copper (alloy) continuous casting mould - coated on inner surface with nickel and nickel-tungsten-cobalt-phosphorus alloy layer

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
MISHIMA KOSAN CO LTD	MIPA

PRIORITY-DATA: 1980JP-0056886 (April 28, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 56154261 A	November 28, 1981		004	

INT-CL (IPC): B22D 11/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56154261A

BASIC-ABSTRACT:

Casting mould of Cu (alloy) is coated on the inside surface with a Ni coating layer having thickness 0.5-1mm and with a Ni-W-Co-P alloy coating with thickness of 10 - few hundreds microns. An amorphous Co coating layer having thickness of a few hundred angstroms - thousand angstroms can be formed between the Ni and Ni-W-Co-P alloy and a Cr coating may be deposited on the Ni-W-Co-P alloy by electroplating.

0.0004 in to 0.008 in  
(hr 200 microm)

Casting mould wall surface is coated with a metal lining exhibiting high heat resistance, high wear resistance, high hardness at a high temp., high heat cracking resistance and high resistance to splashing of molten steel.

TITLE-TERMS: COPPER ALLOY CONTINUOUS CAST MOULD COATING INNER SURFACE NICKEL NICKEL TUNGSTEN COBALT PHOSPHORUS ALLOY LAYER

ADDL-INDEXING-TERMS:

ALLOY

DERWENT-CLASS: M22 P53

CPI-CODES: M22-G03A1;

Cr  
Ni-W-Co-P ably  
Ni  
Cu

WEST

Generate Collection  Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Nov 28, 1981

PUB-NO: JP356154261A

DOCUMENT - IDENTIFIER: JP 56154261 A

TITLE: MOLD FOR CONTINUOUS CASTING AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: November 28, 1981

**INVENTOR - INFORMATION :**

NAME	COUNTRY
USHIO, TETSUJI	
ICHIIOKA, SATOSHI	
OBUCHI, TOSHIHIKO	

**ASSIGNEE - INFORMATION:**

NAME COUNTRY  
MISHIMA KOSAN CO LTD

APPL-NO: JP55056886

APPL-DATE: April 28, 1980

US-CL-CURRENT: 164/138; 164/418  
INT-CL (IPC): B22D 11/04

## ABSTRACT:

PURPOSE: To withstand long-time heating, prevent the decrease in hardness and prevent the occurrence of cracking by providing further a plating layer of a 4-element alloy of Ni, W, Co, P or the like on the Ni-plated inside surface of the mold body made of copper or copper alloy.

CONSTITUTION: An Ni plating layer is provided on the inside surface of a mold body made of copper or copper alloy and a 4-element alloy plating layer of Ni, W, Co, P is provided on this Ni plating layer, whereby a mold is constituted. Further, in practice, the Ni plating layer is provided on the inside surface of the mold body, and amorphous Co plating is applied on this Ni layer, after which the above-described 4-element alloy plating is applied.

COPYRIGHT: (C) 1981, JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-154261

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 22 D 11/04

識別記号

庁内整理番号  
7518-4 E

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月28日

発明の数 2  
審査請求 有

(全 4 頁)

## ⑮ 連続鋳造用鋳型とその製造方法

⑯ 特 願 昭55-56886

⑰ 出 願 昭55(1980)4月28日

⑱ 発明者 牛尾鉄二

北九州市八幡東区枝光2丁目1  
番15号三島光産株式会社内

⑲ 発明者 市岡敏

戸田市早瀬1丁目13番21号三島

光産株式会社東京研究室内

⑳ 発明者 大淵俊彦

戸田市早瀬1丁目13番21号三島

光産株式会社東京研究室内

㉑ 出願人 三島光産株式会社

北九州市八幡東区枝光2丁目1  
番15号

㉒ 代理人 弁理士 奈良武

## 明細書

## 1. 発明の名称

連続鋳造用鋳型とその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 銅または銅合金製鋳型本体の内面にニッケルメッキ層を設けるとともにこのニッケルメッキ層上にニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキ層を設けることにより構成したことを特徴とする連続鋳造用鋳型。

(2) 銅または銅合金製鋳型本体の内面にニッケルメッキを施すとともにこのニッケルメッキ層上に非晶質のコバルトメッキを施した後、ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキを施すことにより製造することを特徴とする連続鋳造用鋳型の製造方法。

(3) 前記ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキを施した後、スプラッシュ対策としてクロムメッキを施すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の連続鋳造用鋳型の製造方法。

(4) 前記ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキ層上にスプラッシュ対策用のクロム層を設けることにより構成したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の連続鋳造用鋳型。

(5) 前記非晶質のコバルトメッキを施すに当り、少なくとも数百~数千Aのコバルトメッキを施すことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の連続鋳造用鋳型の製造方法。

(6) 前記ニッケルメッキあるいはニッケル層を少なくとも0.5~1mm、ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキあるいは四元合金層を少なくとも数十μ~数百μメッキするか同厚味のニッケル層および四元合金層を設けることを特徴とする特許請求の範囲第1および2項記載の連続鋳造用鋳型およびその製造方法。

(7) 前記ニッケルメッキ層およびニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキ層を熱処理することにより構成することを特徴とする特許請求の範囲第1, 2項記載の連続鋳造用鋳

型並びにその製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は連続鋳造用鋳型とその製造方法に関するものである。

従来、高温耐摩耗性の特性にすぐれる連続鋳造用鋳型として無電解メッキにより製造したニッケル-リンあるいはニッケル-タンクステン-リン等の合金層を施した連続鋳造用鋳型が提供されている。

しかるに、無電解メッキ方法によりニッケル-リンあるいはニッケル-タンクステン-リンの合金メッキを施すことにより、リンの含有量が多くなり、高温特性を低下せしめる要因とも言えるワレを生ずる。

しかも、高温硬度特性を向上するためには700℃前後の温度雰囲気中で前記各ニッケル合金層を熱処理する必要が要求されるとともに当該熱処理による高温硬度特性をより向上する場合には、リンが3%以上要求され、Hvで900度前記上昇するにはリンの含有量を5~7%必要される。

(3)

その老化を早める要因となるものである。

そこで、本発明は前記無電解メッキによるニッケル-リンあるいはニッケル-タンクステン-リンの合金メッキを施した連続鋳造用鋳型およびその製造方法に於ける欠点を解消し得る連続鋳造用鋳型および製造方法を開発したもので、その要旨とするところは、銅または銅合金製鋳型本体の内面にニッケル層を設けるとともにこのニッケル層上にニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金層を設けることにより構成し、さらに、その製造に当っては銅または銅合金製鋳型本体の内面にニッケルメッキを施すとともにこのニッケルメッキ層上に非晶質のコバルトメッキを施した後、ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金メッキを施すことにより製造することを特徴とするものである。

従って、本発明の連続鋳造用鋳型に於けるニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元合金層は従来のニッケル-リンあるいはニッケル-タンクステン-リン等の常温硬度Hv400~450

(5)

逆に、リンの含有量を増加せしめることによつて硬度を向上せしめ得る反面、高温特性上ワレを生ずるし、高温硬度特性上、長時間の加熱によつて硬度が低下し、使用時間の経緯に伴う硬度低下に起因する鋳造性能の低下を否めず、同時に長時間の使用により耐摩耗性の急速な減退によつて鋳型寿命が予期し得ない程の短縮をみるとが発生する。

さらに、無電解メッキであること自体の欠点、例えば、数々のメッキ層を得るのに1時間を要する等、メッキを厚くすることとの困難性に加えて、膜厚のコントロールの困難性等の理由から、コストが高くなるばかりでなく、メッキ液が一回のメッキによって使用不能となり、その後、延滞する作業時間のロス等、経済的に乏しい欠点を有する。

そして、無電解メッキの析出速度のスピードを上げる目的により、還元剤が使用されるが、次亜リン酸ソーダ等の使用によるリンの含有量の増加は前記したように高温特性においてワレの発生を惹起し、しかもメッキ液の安定性を損うとともに

(4)

に対してHv550~600と高く、且つ高温硬度も400℃でHv900といつぐれた特性を備えるばかりでなく、長時間の高温雰囲気中に於ても硬度が低下せず、前記従来の無電解ニッケル-リンあるいはニッケル-タンクステン-リンメッキを施した連続鋳造用鋳型に於ける使用時間の経緯に伴う硬度の低下による耐摩耗性の減退を解消し、鋳型の寿命を大幅に延長することができるものである。

即ち、長時間加熱されてもニッケル-タンクステン-コバルト-リンの金属マトリックスがほとんどために硬度が低下しないばかりでなく、ワレの発生を防止することができるものである。

しかも、ニッケル-タンクステンあるいはニッケル-リンの電気メッキ皮膜に於ける析出結晶粒子は大きいが、数%のコバルトを含有せしめることにより、ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの電気メッキ皮膜層に於ける結晶粒子を非常に小さい粒子とするとともにリンの含有量を2%以下におさえることによつて、高温

(6)

硬度特性を向上せしめることができるものである。

加えて、銅または銅合金製鋳型本体の内面にニッケルメッキ層を介してニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金層を設けることによって、四元合金層と鋳型本体との密着性をニッケルメッキ層の介装によって助長するとともにニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金層の高溫硬度並びに高溫特性を充分に發揮し得るよう構成したものである。

さらに、ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキを施すに当っては非晶質のコバルトメッキを施した後に実施するものであるから、下地のニッケルメッキ層に左右されることなく、その析出結晶粒子を小さく整えることができ、前記ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金層の高溫特性を損うことなく本来の高溫特性をいかんなく發揮せしめることができるものである。

即ち、ニッケルメッキ層上に直接ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキを

(7)

ない。

以下本発明の連続鋳造用鋳型の製造方法についての一実施例を以下に示す。

#### 実施例 1

銅合金製鋳型本体の内面に以下の条件にてニッ

Ni plating ルメッキを施す。

メキシ液組成

硫酸ニッケル

25.0 %

塩化ニッケル

3.0 %

硼 酸

3.0 %

メキシ条件

温 度

50.0 °C

電流密度

5 A/dm<sup>2</sup>

攪 拌

Air攪拌

そして、上記鋳型本体の内面にニッケルメッキを施した後、下記ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキを施すに先立つて、下記条件にて、前記ニッケルメッキ層の表面に非晶質のコバルトメッキを施す。

メキシ液組成

(9)

施した場合、そのメッキ初期の段階に於て、下地のニッケルメッキ層に於けるニッケルの大きい結晶構造に影響を受け、その析出結晶粒子が大きくなる傾向が強い為に、あえてコバルトを添加して結晶粒子の小さい四元合金層を施す、当初の目的を有効裡に達成し得ない場合の生ずることを、前記ニッケルメッキ層上に非晶質のコバルトメッキを数千Aメッキした後に実施することによって完全に防止し、ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキの結晶粒子を小さくおさえることができるものである。

さらに、前記ニッケルメッキ層およびニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキ層を構成した後、鋳型本体に悪影響を及ぼすことのない条件の範囲内において、例れば150～450°Cにて30分～数時間熱処理することにより前記各メッキ層を拡散、あるいは内部歪みの除去等の処理を施すことができ、当該メッキ層の密着性、硬度等を向上しつつ本発明の所期効果をより効果的に得ながら実施し得ることは言うまでも

(8)

硫酸コバルト	8.6 %
次亜リン酸ソーダ	12.0 %
塩化アンモニウム	32.0 %
クエン酸ソーダ	3.0 %

Cobalt plating

#### メッキ条件

温 度	常 温
電流密度	5 A/dm <sup>2</sup>
メッキ層	1000 Å

上記において、ニッケルメッキ層の表面に非晶質のコバルトメッキを施した後、以下の条件により、ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキを施す。

ニッケル-タンクステン-コバルト-リリンの四元合金メッキ

#### 実施例

メキシ液組成

タンクステン酸ナトリウム	3.0 %	Sodium tungstate
過酸化水素 (30%)	2.0 ml/l	Hydrogen peroxide
亜りん酸	1.0 %	phosphite
りん酸	1.0 %	phosphoric acid

(10)

硫酸コバルト  $5\text{ wt\%}$  *Copper Sulfate*  
 硫酸ニッケル  $500\text{ g/l}$  *Ni Sulfate*  
 酸 酸  $30\text{ g/l}$  *boric acid*  
 pH 1.5 ~ 2.0 になる迄添加 *Stop bath* が望ましい。  
 メッキ条件  
 温 度  $50^{\circ}\text{C}$   
 電流密度  $10\text{ A/dm}^2$

特開昭56-154261(4)

ンの合金組成についてはニッケル残部  
タングステン 5 ~ 40 %、コバルト 1 ~ 5 %、お  
よびリン  $\leq 2\%$  以下の範囲内において実施する  
が望ましい。

特許出願人 三島光産株式会社

代理人弁理士 奈 良



尚、上述してきた実施例中、鋳型本体について  
は必要に応じて銅製のものを使用しつつ実施する  
ことができるとともにニッケルメッキ、非晶質の  
コバルトメッキ、およびニッケル-タンクステン  
-コバルト-リンの四元合金メッキについての失  
失のメッキ厚についても必要に応じて任意のメッ  
キ厚を以て実施することができ、少なくとも、ニ  
ッケルメッキについては  $0.5 \sim 1\text{ mm}$ 、非晶質のコ  
バルトメッキについては  $500 \sim 2000\text{ \AA}$ 、および  
ニッケル-タンクステン-コバルト-リンの四元  
合金メッキについては  $50 \sim 500\text{ \mu}$  の範囲内に  
於て実施することが望ましい。

また、ニッケル-タンクステン-コバルト-リ

(11)

(12)